

特開昭63-240937(6)

ると、子粒子同士との融合粒子が生成しやすくなり、好ましくない。

本発明のマイクログラビアセル化微粒子の主たる用途の一つは、電子写真に使用されるトナーである。このトナーの製造に際しては、球平均粒子径 S_n が $1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ で、 $S_n \pm 2.0\%$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の 70% 以上、好ましくは 90% 以上を占めるような粒からなす。通常、ニル系ポリマーから選り抜かれたポリマー粒子を母粒子として使用し、子粒子としては先に列挙した各種用顔料から選ばれた顔料粒子 1 重量部あたり熱可塑性樹脂粒子を $0.1 \sim 1.0$ 重量部、好ましくは $0.3 \sim 1.0$ 重量部の割合で混合した混合物を使用するのがよい。

このように着色用顔料粒子と熱可塑性樹脂粒子とを混合して子粒子として使用すると、上述のように着色用顔料粒子を含有した微粒子を顔料粒子表面上に均一に形成することができる。また、

極めて微粒子の揃った微粒子であった。

この粒子を水後、乾燥して得られた微粒子 80% を母粒子とし、これに球平均粒子径が約 $0.02 \mu\text{m}$ の「カーボンブラック #300」(三菱化成(株)製) 10% と球平均粒子径が $0.15 \mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート (p-MMA) 樹脂 (商品名 MP-1451、株式会社 (株) 105 を被覆形成用の子粒子として混合し、この混合物を内容積 4% のハイブリタイン-NHS-1 型 (東京機械製作所(株)製) を使用して、真空中で乾燥 (乾燥) の間湿度 78mmHg で 8 分間乾燥したところ、母粒子の表面にカーボンブラックと p-MMA との均一な被覆層が形成され、アセチル化された (なお、乾燥後のハイブリター内腔の湿度は約 80°C であった)。

得られたマイクログラビアセル化微粒子をスライドガラスにはさんでこすりつけてみたが被覆層の脱落はなく、成績が十分であることがわかった。また、このマイクログラビアセル化微粒子は、球平均粒子径が $1.0 \sim 0.0 \mu\text{m}$ の均一な微粒子であり、電気抵抗が 7

本発明の方法において、上記母粒子と子粒子とを混合する容器内に多量に吸入して高速攪拌すると子粒子同士あるいは粒子と被覆材または容器壁との衝突が全量以上に起こって所望の被覆層を形成できなかつたり、あるいは被覆層が困難になるので母粒子と子粒子との全量比が被覆材付与量の 1 ± 2 当り $10 \sim 100\%$ 、好ましくは $20 \sim 70\%$ となるような割合で使用するのがある。母粒子と子粒子との全量比が容器内容積の 1 ± 2 当り 10% 未満では、粒子同士の衝突の頻度が小さく、被覆層形成に必要な衝突エネルギーが得られない。一方、 100% を超えると母粒子同士との融合が生じ、均一な微粒子のマイクログラビアセル化微粒子が得られず、また被覆層内への付着が生じて好ましくない。

母粒子と子粒子との使用割合については、母粒子 100 重量部あたり子粒子を $1 \sim 100$ 重量部、好ましくは $5 \sim 50$ 重量部の割合で使用するのがよい。子粒子の使用量が 1 重量部未満では被覆層の形成が十分であり、一方 100 重量部を超え

必要に応じて、このようにして得られた被覆層形成粒子を母粒子として使用し、この粒子表面上に更に他のポリマー粒子からなる被覆層を形成することができる。なお、子粒子の一部として、ニグロシン、含クロム染料などの所望の電荷調節剤あるいはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどのワックス類の微粒子を混合使用して特定の性能を調節することもできる。

(実施例)

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

実施例 1
特開昭 57-24369 号公報記載の方法によつて、モノマー組成がスチレン/ビニルニルベンゼン $70/30$ の被覆ポリスチレン粒子を製造した。この粒子は、球平均粒子径が $9.3 \mu\text{m}$ 、 $7.5 \sim 11.1 \mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の 98% を占めるような粒子径分布 (粒子径の標準偏差が球平均粒子径の 4%) を有する。子

-214-

特開昭63-240937(5)

の他、酸化鉄、各種フエライトを使用することができ。

また、目的に応じて、炭素物質、ヒドロキシバタイト、ジルコニアなどの各種無機材料を被覆形成用の子粒子として使用することもできる。

上記の被覆層形成用の子粒子は、血球凝集に用いられず、二粒以上を組み合わせることで使用される。特に、無機物質のように溶解しにくいものを使用する場合、この無機物質粒子と熱可塑性樹脂粒子とを混合して使用すると被覆層の形成が良好となり、また、2 粒以上の混合は、母粒子同士も使用可能であり、この場合も、その少なくとも 1 粒が熱可塑性樹脂粒子であることが好ましい。

なお、子粒子が、例えば熱可塑性樹脂粒子のみからなる場合、一回のカプセル化処理によって厚い被覆層を形成させるためには、2 粒以上の熱可塑性樹脂からなる混合粒子を使用するのが好ましい。これは、母粒子表面での同一層の子粒子同士の静電的反発によって厚い被覆層が得られない

子と被覆材または容器壁面とが衝突して、微粒子間に局所的な摩擦エネルギーが生じ、このエネルギーによって母粒子表面あるいは子粒子が被覆層あるいは子粒子が被覆材と被覆層が母粒子表面に形成され、マイクログラビアセル化が達成される。本発明の方法においては上記のとおり、母粒子と子粒子との高速攪拌を真空中で行うが、この真空中での処理によって母粒子同士の融合を防止し、使用した母粒子の個々の表面に均一な被覆層を形成することができ、なお、従来の方法のようにポールニルあるいは自己凝集を使用すると微粒子の融合の割合が大きくなって好ましくない。

本発明の方法における被覆層の厚さは 15nm 以上、好ましくは 30nm 以上、さらに好ましくは $40 \sim 150\text{nm}$ 以上である。被覆層の厚さは 15nm 以上、好ましくは 30nm 以上、さらに好ましくは $40 \sim 150\text{nm}$ 以上である。被覆層を形成するには十分なエネルギーを得ることができない。なお、被覆層の厚さの上限については、特に制限はないが、使用する被覆材、エネルギー源などの条件に基づき決定される。

-213-

着色顔料

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、金銀フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、一部分窒素化合物、フタロシアニンブルー、インテンスブルー B-C

白色顔料

クロムグリーン、酸化クロム、ビグメントグリーン B、マカイトグリーンレーキ、フタロシアニンブルー

白色顔料

重クロム、酸化チタン、アンチモン白、酸化亜鉛、体質顔料、バライト粉、硫酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイター、タルク、アルミナホワイター

母粒子の帯電性を制御することを目的とする場合、子粒子としては、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラブルーなどの各種染料を使用することができ、また、母粒子に電位を付与することを目的とする場合、子粒子としてはコバルト、鉄、ニッケル

のに対して、異種の子粒子を使用すると上記のような子粒子同士の静電的反発が軽減されるためと考えられる。また、子粒子として、母粒子の表面を被覆する物質または被覆材と異なる物質または被覆材からなる粒子を使用すると、母粒子と子粒子との間の摩擦帯電によって、子粒子の母粒子への付着が容易となり、一回のカプセル化処理によって厚い被覆層が形成でき、また異種子粒子を少なくすることができると好ましい。

また、同一層または異なる種類の子粒子を用いてマイクログラビアセル化を加速回戻し、電荷の被覆を付けた多層被覆層からなるマイクログラビアセル化微粒子を製造することもできる。この場合、子粒子の種類を異なるものと被覆材で付着し、すくなく、被覆層の形成が容易になる。

本発明の方法によつて母粒子の表面に子粒子と被覆層を形成するには、まず母粒子と子粒子とを混合し、次いでこれら母粒子と子粒子とを被覆材付与の容器内で真空中で高速攪拌によって被覆層を形成する。この高速攪拌によって子粒子同士は位

実施例6

母粒子の使用量を186gから100gに変更し、また子粒子としてポリスチレン粉末34gの代わりに同じポリスチレン粉末10gと数平均粒子径0.15μmのステレン-メタクリル共重合体(重量比95:5)10gとの混合粒子を使用した以外は実施例3と同様にマイクロカプセル化粒子を得た。

このマイクロカプセル化粒子の数平均粒子径Sは8.1μmであり、 $S_n \pm 20\%$ の範囲の粒子径を有する粒子は全体の95重量%を占め、子粒子に由来する粒子径が1μm以下の粒子、即ち残留粒子の値は全体の0.1重量%であった。

このマイクロカプセル化粒子の表面は上記の熱可塑性樹脂で被覆されているため電気抵抗は $5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、初電値は $-3.0 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。

このマイクロカプセル化粒子をトナーとして用い、実施例3と同様に顕像テストを行ったところ、

実施例8

母粒子としての数平均粒子径が70μmの粒粉(日本粒粉(株)製EPR)400gと、子粒子としての数平均粒子径0.3μmの実施例1で用いたと同じポリスチレン(p-ST)粉末20gと数平均粒子径0.25μmの実施例1で用いたと同じp-MMA粉末20gとの混合粒子とを混合し、実施例1で用いたと同じ調製法を使用して初期の同電値45m/秒で15分間処理したところ、数粒粒子表面がポリマーで均一に被覆されたマイクロカプセル化粒子が得られた。

このマイクロカプセル化粒子を電子写真の成分のキャリアーとして使用したところ寿命の長い顕像が得られた。

実施例9

数平均粒子径が10μmで電気抵抗(水銀注入ボロメータによりボアサイズ0.05μm以下の空孔部から算出した空孔率)60%の多孔質シリコンメンゼン粒子にシリコンオイル(和光化学工業(株)製)をしみこませたものを母粒子とし

られた。このトナーを用いて電写機「PC-12」(サノニ(株)製)で処理したところ、カブリがなく、10本/mmの解像度が得られ、脱膜も良好であった。

実施例1においてハイブリダイザーを使用する代わりに、ボールミルを使用して6時間処理する以外は実施例1と同じ操作を行った。得られた粒子を電写機で顕像したところ、被覆率は形成されていたが、母粒子は割れていて、球状粒子は得られなかった。

実施例5

カーボンブラックの代わりに数平均粒子径が約0.35μmのニッケル粉(Ni Fine Powder(2030)、三井金属鉱業(株)製)30gを使用したほかは、実施例1と同様にマイクロカプセル化粒子を得た。

このマイクロカプセル化粒子は、数平均粒子径が10.0μmの均一な粒子であり、電気抵抗は0.150・cmであった。

ろ、カブリがなく、10本/mmの解像度が得られ、脱膜も良好であった。3万枚ロングランテスト後も良好な面像が得られた。

実施例7

母粒子の使用量を186gから120gに減らし、子粒子として数平均粒子径1μm以下に予め混合した黄色染料(オリエント化学(株)製OP-LAS RED330)15gと数平均粒子径0.15μmのステレン-アクリレート共重合体(30g)との混合粒子を使用し、また初期の同電値75m/秒で5分間処理した以外は、実施例2と同様にマイクロカプセル化を行ったところ、母粒子表面に染料が吸着された黄色トナーが得られた。

この黄色トナーの数平均粒子径は7.0μm、電気抵抗は $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、帯電値は16μC/gであった。この黄色トナーを用いて実施例3と同様に顕像テストを行ったところ、カブリは全くなく、9本/mmの解像度で良好な面像が得られた。

品にて3分間処理したところ、母粒子の表面にカーボンブラックとp-MMAとが均一に被覆した被覆層が形成されている。このマイクロカプセル化粒子のうち、6.1~9.1μmの範囲の粒子径を有する粒子が全体の92重量%を占めていた。なお、p-MMA粒子に由来する小粒子、即ち残留粒子の値は全体の0.5重量%以下であった。

実施例3

実施例2で得られた均一な粒子径を有するマイクロカプセル化粒子(カーボン被覆層形成ポリマー粒子)を母粒子として、この母粒子168gに対して被覆層形成用の子粒子として数平均粒子径0.2μmのポリスチレン(p-ST)粉末30gと、三井金属鉱業(株)製のニッケル粉(2030)4gを混合し、この混合物を実施例2で用いたと同じ調製法を使用して、初期の同電値84m/秒で5分間処理したところ、母粒子表面がポリスチレン被覆層で被覆されたマイクロカプセル化粒子が得られた。このマイクロカプセル化粒子の数平均粒子径Sは8.1μmであり、 $S_n \pm 20\%$

な。第1図におけるマイクロカプセル化粒子は、切断時にかかる力によって容易に平らになっというが、切断前は真球に近いものであった。

実施例4

実施例2でカーボンブラック10gを使用する代わりに粒子径が0.3~0.5μmのマグネサイト(商品名EPT500厚田工業(株)製)60gを使用した以外は実施例2と同様に母粒子表面にマグネサイトとp-MMAとからなる被覆層が形成された、数平均粒子径7.6μmのマイクロカプセル化粒子を得た。

この粒子を母粒子として、この母粒子150gと数平均粒子径0.2μmのポリスチレン粉末18gと数平均粒子径0.5μm以下に予め混合したニクロン染料(商品名BONTON N-07)オリエント化学工業(株)製)2gとを混合し、この混合物を実施例2で用いたと同じ調製法で、同電値80m/秒で6分間処理したところ、電気抵抗が $4 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、帯電値が+8μC/gである正帯電性トナーが得

$1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ と低いので、帯電性スベーターとして使用することである。

実施例2

実施例1と同様にモノマー組成がステレン/アクリレートでガラス転移温度が50°C、分子重量 $M_n = 1.6$ 万、 $M_w = 4.6$ 万のポリマー粒子を製造した。この粒子は数平均粒子径が7μm、5.6~9.4μmの範囲の粒子径を有する粒子が全体の95重量%を占めるような粒子径分布(粒子径の標準偏差が平均粒子径の5%)を有する、極めて粒子径の揃った粒子であった。この粒子を水浴、乾燥して得られた粒子80gを母粒子とし、これに数粒粒子径約0.02μmの「カーボンブラックMA600」(三井化成(株)製)10gと数平均粒子径0.15μmのポリメチルメタクリレート(p-MMA)粉末(商品名MP-1451、協研化学(株)製)10gとを被覆層形成用の子粒子として混合し、この混合物をハイブリダイザーNHS-1型を使用して、初期(脱膜後)の同電値84m/秒で5

分間処理したところ、母粒子の表面はポリスチレンで被覆され、電気抵抗が $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、初電値が $-2.2 \mu\text{C}/\text{g}$ である負帯電性トナーが得られた。

このトナーを用い、電写機「FT-4045」(リコー(株)製)で顕像テストを行ったところ、カブリがなく、10本/mmの解像度が得られ、脱膜も良好であった。3万枚ロングランテスト後も良好な面像が得られた。

得られたマイクロカプセル化粒子の断面の拡大写真(図1: $\times 7500$)を第1図に示すが、この拡大写真からマイクロカプセル化粒子の構造は内部から外部に向かって母粒子/カーボンブラック+ポリマー被覆層/ポリマー被覆層とからなっていて、母粒子を芯部として、これに二層被覆層が形成されていることが分かる。

